

外23-25

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

球状黒鉛鑄鉄の黒鉛核物質の同定と生産  
への応用

Analysis of the nucleus of Spheroidal Graphite  
and its application to Production

申 請 者

五十嵐 芳夫

Yoshio Igarashi

球状黒鉛鑄鉄は機械的性質や鑄造性に優れ、自動車部品や各種産業機械部品などに多用されている。しかし、黒鉛球状化機構に関しては、球状黒鉛鑄鉄が発明されてから 50 数年経過したが、現在に至っても確固たる理論は確立されていない。近年、電子顕微鏡や微細組織観察機器の進歩に伴い、黒鉛核の直接観察が成されているが、いずれも物証的に不十分なところがあるため推論の域をでない。本研究では高度の試料調製技術と材料解析技術により、球状黒鉛鑄鉄中の黒鉛核物質を解明するとともに、黒鉛を最適に制御する製造技術を開発した。さらに、この製造技術を生産現場への適用を行った。

得られた結果は以下の通りである。

(1) Mg 処理球状黒鉛鑄鉄の球状黒鉛中の黒鉛核物質を EPMA、EDS 付き FE-SEM、FE-AES および高分解能 TEM を駆使して調査した。この結果、黒鉛の中心には直径  $1\mu\text{m}$  程度の球状の  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{S}$  が認められ、これが黒鉛の核になることを確認した。さらにまた、 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{S}$  の内部には直径  $0.2\mu\text{m}$  程度の  $\text{MgO}$  が存在し、これが硫化物の核になるものと思われる。薄肉球状黒鉛鑄鉄の元湯 S 量ならびに球状化剤添加量による黒鉛遷移や核物質の挙動を光学顕微鏡と EDS 付き FE-SEM により詳細に調査した。また各試料のチルなどの金属組織の定量解析を行った。その結果、黒鉛球状化率と最大黒鉛粒数が得られた薄肉球状黒鉛鑄鉄は、黒鉛の中心に直径  $0.5\sim 1\mu\text{m}$  大きさの球状  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{S}$  が認められ、これが黒鉛の核に作用したと考える。

(2) RE 処理球状黒鉛鑄鉄および Ca 処理球状黒鉛鑄鉄中の球状黒鉛の内部構造を EDS 付き FE-SEM を用い調査した。その結果、核物質は RES,  $\text{CaS}$  であり、その中心部には種々の微細な酸化物が存在し、これが硫化物の核になるものと思われる。

(3) 高純度鑄鉄材球状黒鉛の不均質核物質について、高純度 Fe-C、高純度 Fe-C-Ce、高純度 Fe-C-Si など、種々の高純度鑄鉄の核物質を EDS 付き FE-SEM と FE-AES により詳細に調査した。その結果、核物質はそれぞれ  $\text{FeCl}_x$ , RES,  $\text{SiO}_2$  であり、いずれもが球状で、その大きさは  $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$  であった。この高純度 Fe-C ならびに Fe-C-Si 合金では球状化処理を施さなくても球状黒鉛が得られおり、球状黒鉛の核物質は球状化処理条件や溶湯の純度により異なることが明らかになった。以上のことから、溶湯とこれら核物質との間に黒鉛が晶出し、それが球状黒鉛に成長すると考えた。さらに球状黒鉛に成長するためには、溶湯中の S の活量が十分に低いことが必要であると考察した。また、介在物が付着した硫化物の形状が各種形態の黒鉛形状を決める一因であろうが、主に黒鉛が成長する過程で球状化する、成長説が主因と考えた。

(4) Mg 処理球状黒鉛鑄鉄の最適元湯 S 量と加硫量について検討し、薄肉で優れた球状黒鉛鑄鉄を得るための最適元湯 S 量を明確にするとともに、チル量と黒鉛粒数との相関を見い出した。また、S 元素は球状黒鉛の生成に重要な役割を担っていることを実証した。低 S の溶湯に、球状黒鉛の不均質核として MgS ( $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ) が十分に生成されるだけの S 添加(加硫)を行うことで球状黒鉛の粒数をチル臨界粒数まで増加することを明らかにした。

(5) (1)～(3)で記述した、球状黒鉛の核物質に関する結果ならびに(4)の基礎実験により S 量が不足した球状化処理後の溶湯に最適な加硫量を行うことによって薄肉球状黒鉛鑄鉄のチル防止が可能であることを見いだした。これら研究で得られた新知見から開発した黒鉛を最適に制御する製造技術は、実際の薄肉球状黒鉛鑄鉄の製造ラインに適用されている。

#### <論文の構成>

- 第 1 章 緒言
- 第 2 章 従来の研究
- 第 3 章 本研究に用いた観察手法の特徴
- 第 4 章 Mg 処理球状黒鉛鑄鉄の黒鉛構造と核物質
- 第 5 章 RE 処理球状黒鉛鑄鉄の核物質の同定
- 第 6 章 Ca 処理球状黒鉛鑄鉄の核物質の同定
- 第 7 章 高純度鑄鉄の不均質核物質の同定
- 第 8 章 不均質核物質と球状黒鉛の生成・成長機構
- 第 9 章 生産への適用と成果
- 第 10 章 総括

#### <説明図>

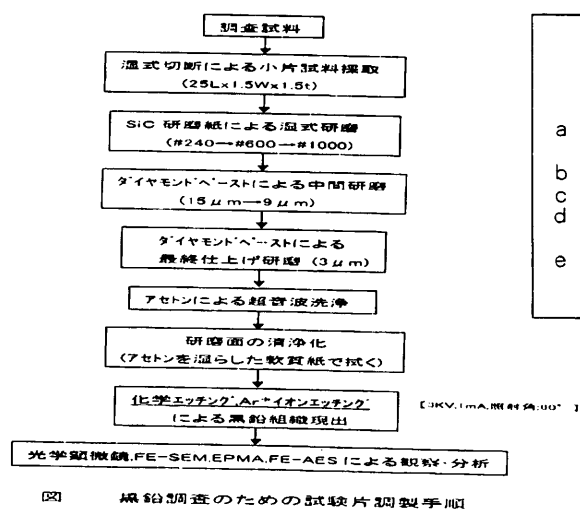


図 黒鉛調査のための試験片調製手順

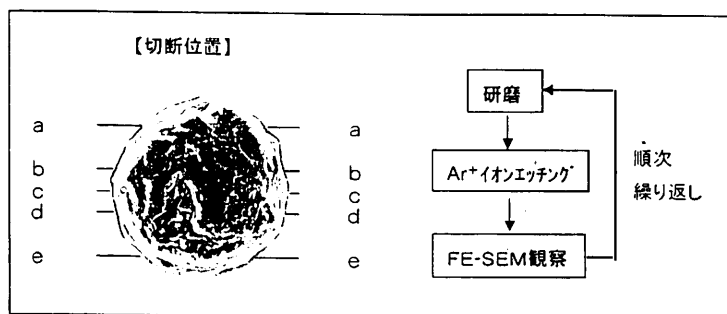


図 同一黒鉛の三次元的断面観察のための試験片調製方法

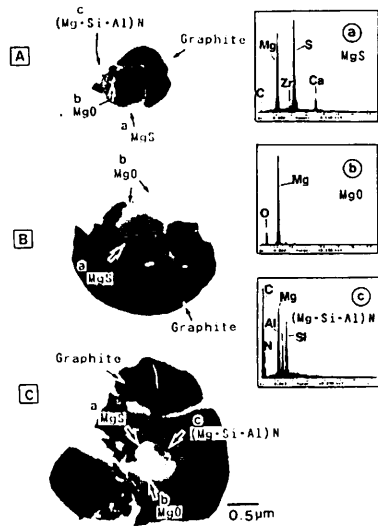


図 球状黒鉛の MgS への核生成と成長過程

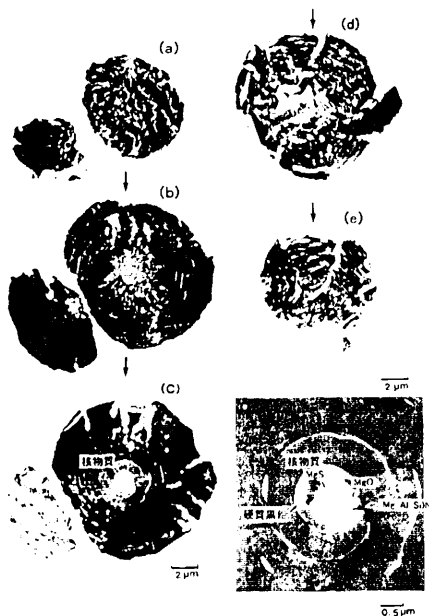


図 FE-SEM による同一黒鉛の三次元的断面組織観察

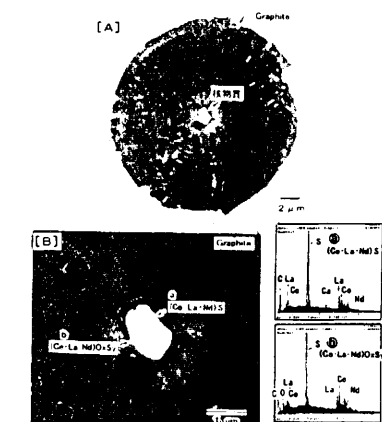


図 FE-SEM による RE 処理球状黒鉛鉄薄板試験片の黒鉛組織観察および核物質の EDS 分析  
[A]黒鉛組織, [B]核物質組織と EDS スペクトル

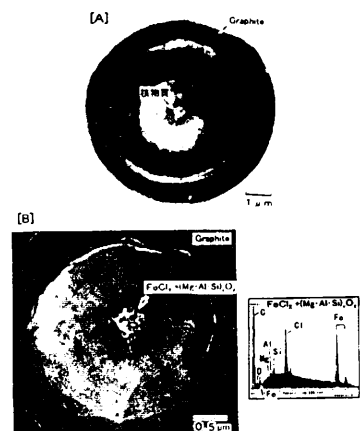


図 純 Fe-C 材の核物質の FE-SEM 観察および EDS 分析  
[A]黒鉛組織, [B]核物質組織と EDS スペクトル

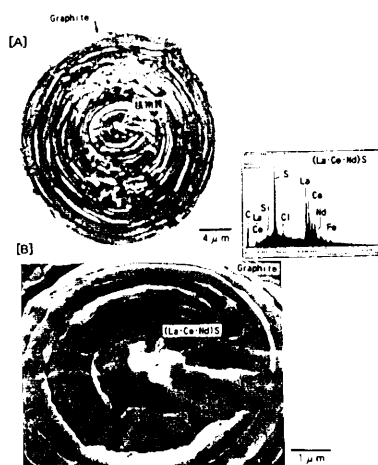


図 純 Fe-C-RE 材の核物質の FE-SEM 観察および EDS 分析  
[A]黒鉛組織, [B]核物質組織と EDS スペクトル

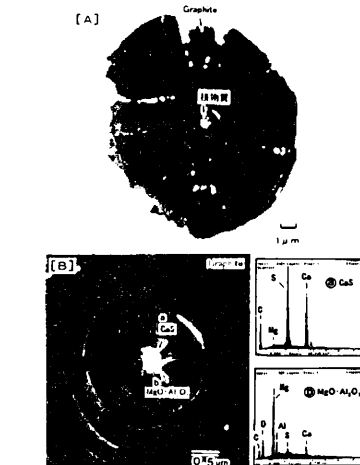


図 FE-SEM による Ca 処理球状黒鉛鉄薄板試験片の黒鉛組織観察および核物質の EDS 分析  
[A]黒鉛組織, [B]核物質組織と EDS スペクトル

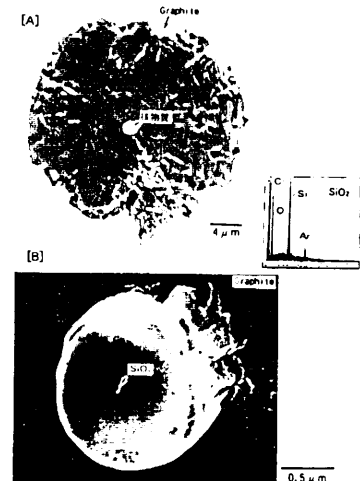


図 純 Fe-C-Si 材の核物質の FE-SEM 観察および EDS 分析  
[A]黒鉛組織, [B]核物質組織と EDS スペクトル

表 各種の球状黒鉛とその核物質の形態

球状化処理	形	直径 $\mu\text{m}$	核物質	その他の構成物質
Mg 処理	球形	0.5~1.0	MgS or (Mg-Si-Al)N	MgO+ (Mg-Si-Al)N
RE 処理	球形	0.5~1.0	RES	(Ce-La-Li)O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Ca 処理	球形	0.2~0.5	CaS or (Al-Mg-Si)N	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
純 Fe-C	凝集体	0.2~0.5	FeCl <sub>2</sub>	(Mg-Al-Si)O
純 Fe-C-RE	球形	0.5~1.0	RES	
純 Fe-C-Si	球形	0.1~0.2	SiO <sub>2</sub>	

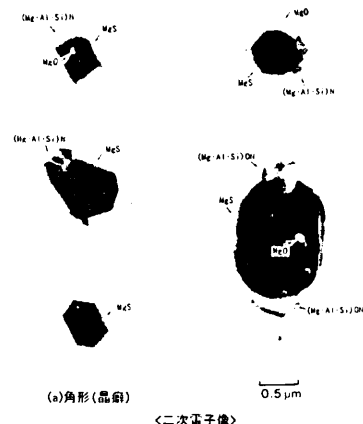


図 急冷試料に観察される MgS 系在物 (FE-SEM)

表 元湯 S 量とその核物質の形態

元湯 S 量, mass%	黒鉛核物質			
	形	直径(μm)	核物質	その他の構成物質
0.0022	長方形	0.5-1.0	(Mg,Si,Al)N	MgS,MgO,(Ca·Mg)S
0.0052	球	"	(Mg·Ca)S	MgO,(Mg,Si,Al)N
0.013	"	"	(Mg,Ca)S	MgO,(Mg,Si,Al)ON, (La,Ce,Nd)S
0.050	"	1.0-2.0	(Mg,Ca)S	MgO,(La,Ce,Nd)S
0.072	"	1.5-5.0	(Mg,Ca)S	MgO,(La,Ce,Nd)S
0.083	" / 塊状	1.5-5.0	(Mg,Ca,Mn)S	MgO,(La,Ce,Nd)S

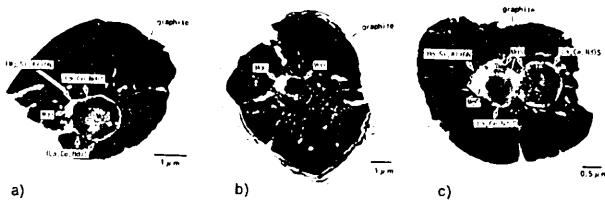


図 9 元湯 S: 0.013mass% の黒鉛核物質の FE-SEM 観察・分析 (0.076mass%Mg 添加)

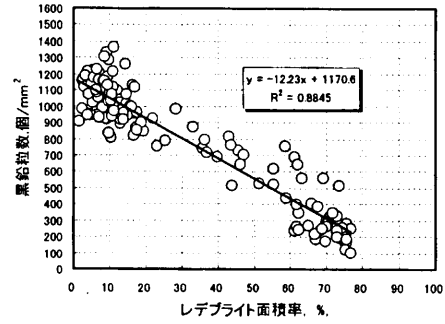


図 10 チル生成量と黒鉛粒数との関係(チル境界粒数)

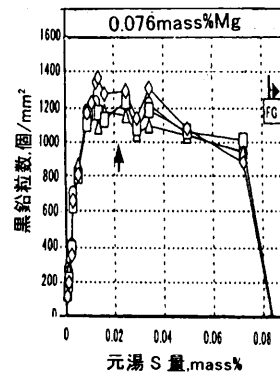


図 11 元湯 S 量と黒鉛粒数との関係

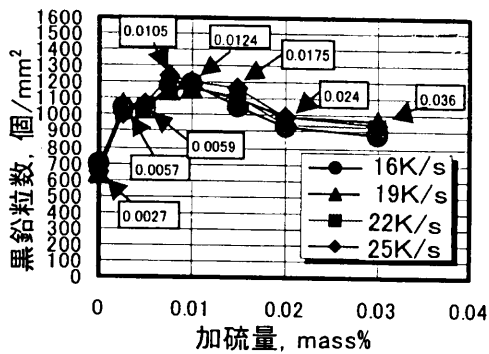
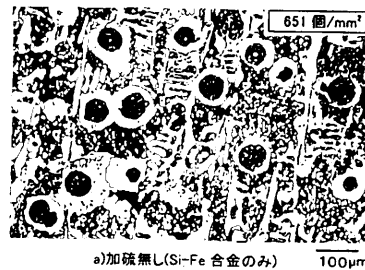
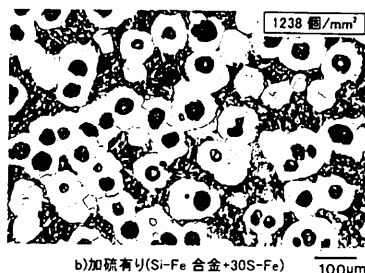


図 12 薄板試験片の黒鉛粒数に及ぼす加硫量の影響



a) 加硫無し(Si-Fe 合金のみ) 100μm



b) 加硫有り(Si-Fe 合金+30S-Fe) 100μm

図 13 薄板試験片の加硫前後におけるミクロ組織変化



開発品  
(薄肉球状黒鉛鑄鉄)

図 14 薄肉製品への適用